



⑮ **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 198 01 440 A 1**

⑤① Int. Cl.⁶:
H 01 M 4/88

②① Aktenzeichen: 198 01 440.6
②② Anmeldetag: 16. 1. 98
④③ Offenlegungstag: 29. 7. 99

DE 198 01 440 A 1

⑦① **Anmelder:**
Forschungszentrum Jülich GmbH, 52428 Jülich, DE

⑦④ **Vertreter:**
Jostarndt, H., Dipl.-Phys. Dr.rer.nat., Pat.-Anw.,
52070 Aachen

⑦② **Erfinder:**
Gupta, Ashok Kumar, 52428 Jülich, DE; Tietz, Frank,
Dr., 52428 Jülich, DE; Naoumidis, Aristides, Dr.,
52428 Jülich, DE; Stöver, Detlev, Prof., 52382
Niederzier, DE

⑤⑥ **Entgegenhaltungen:**
DE 44 19 383 C2
DE 41 20 706 C2
DE 1 96 26 342 A1
DE 1 95 48 422 A1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤④ **Kostengünstiges Verfahren zur Herstellung einer Elektroden-Elektrolyt-Einheit**

⑤⑦ Die Erfindung betrifft ein Verfahren, mit dem preiswert und universell eine Elektroden-Elektrolyt-Einheit für Hochtemperaturbrennstoffzellen hergestellt werden kann.

Verfahrensgemäß wird auf einen Elektrodengrünling eine Paste aufgerakelt, die Elektrolytmaterial aufweist. Der Grünling mit der aufgerakelten Paste wird kalziniert und gesintert.

Es werden ein oder mehrere Kalzinierungs- oder Sinterstoffe im Vergleich zu Verfahren eingespart, bei der die Elektrode separat kalziniert und gesintert worden ist.

DE 198 01 440 A 1

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer Elektroden-Elektrolyt-Einheit. Eine solche Elektroden-Elektrolyt-Einheit kann zum Beispiel in Hochtemperaturbrennstoffzellen eingesetzt werden.

Es ist aus der Druckschrift DE 41 20 706 C2 bekannt, eine aus Dispergiermittel, Binder, Lösungsmittel sowie pulverförmigem, keramischem Ausgangswerkstoff bestehende Suspension zum Beispiel zur Herstellung von Kathoden für Hochtemperaturbrennstoffzellen auf eine Elektrolytschicht aufzuspritzen. Durch anschließendes Kalzinieren und Sintern entsteht eine Elektroden-Elektrolyt-Einheit.

Aus der Druckschrift DE 196 09 418 A1 ist bekannt, zur Herstellung einer 5 bis 50 µm dünnen, gasdichten Elektrolytschicht eine Suspension auf eine poröse, selbsttragende Elektrode mit offener Porosität aufzugießen. Das Lösungsmittel der Suspension entweicht durch die Poren der Elektrode. Die auf der Elektrode verbleibenden Feststoffe werden kalzinieren und gesintert. Dieses Verfahren wird im folgenden Vakuumschlickerguß genannt.

Beim Vakuumschlickerguß muß zuvor die selbsttragende Elektrode hergestellt werden. Die Herstellung der Elektrode umfaßt regelmäßig zumindest eine Kalzinierung und ggf. eine Sinterung. Nach Aufgießen der Suspension auf die Elektrode wird erneut kalzinieren und gesintert. Auf die hergestellte Elektrolytschicht wird Kathodenmaterial aufgetragen. Anschließend wird wiederum kalzinieren und gesintert.

Das vorgenannte Verfahren erfordert somit mehrere energieintensive und damit teure Sinterschritte.

Aufgabe der Erfindung ist die Schaffung eines preiswerten, universell einsetzbaren Verfahrens zur Herstellung einer Elektroden-Elektrolyt-Einheit.

Die Aufgabe der Erfindung wird durch ein Verfahren mit den Merkmalen des Anspruchs 1 gelöst. Vorteilhafte Ausgestaltungen der Erfindung ergeben sich aus den Unteransprüchen.

Verfahrensgemäß wird ein ungesinteter Elektrodengrünling bereitgestellt. Der Grünling kann noch herstellungsbedingt Harz enthalten.

Der Elektrodengrünling muß nicht zwingend im nächsten Schritt kalzinieren werden. Eine Kalzinierung kann jedoch erfolgen, um das Sinterverhalten des Grünlings auf das Sinterverhalten der Festelektrolytschicht abzustimmen. Eine solche Abstimmung vermeidet Rißbildungen in den Schichten.

Eine Abstimmung durch eine Wärmevorbehandlung ist insbesondere bei Verwendung verschiedener Materialien vorzunehmen, da selbst Pulver des gleichen Materials je nach Herstellungsprozeß ein unterschiedliches Sinterverhalten aufweisen können.

Zur Herstellung eines Elektrodengrünlings wird zum Beispiel pulverförmiges Anodenmaterial mit Harz gemischt und zu einem Grünling verpreßt. Beim aus der Druckschrift DE 196 18 815 A1 bekannten Verfahren, das unter der Bezeichnung Coat-Mix bekannt geworden ist, wird für das SOFC-Anodensubstrat ein Phenol-Formaldehyd-Harz, Nickeloxid und Yttrium-stabilisiertes Zirkoniumoxid verwendet. Die aus Anodenmaterial und Harz bestehende Mischung wird bei einer Temperatur verarbeitet, bei der das Harz hinreichend zähflüssig (weich) ist. Regelmäßig beträgt die Arbeitstemperatur ca. 170 Grad Celsius.

Auf dem Grünling wird eine Paste aufgerakelt. Die Paste weist Elektrolytmaterial auf.

Der Grünling mit der aufgerakelten Paste wird so gesintert, daß die aufgetragene Elektrolytschicht gasdicht ist.

Im Vergleich zum eingangs genannten Verfahren kann häufig zumindest ein Sinterschritt eingespart werden.

In einer vorteilhaften Ausgestaltung des Verfahrens wird

auf den Grünling mit der aufgerakelten Paste Kathodenmaterial in bekannter Weise aufgetragen. Hierzu wird beispielsweise zunächst die Paste mit dem Elektrolytmaterial bei niedrigen Temperaturen (20–60°C) getrocknet und auf diese Schicht eine Siebdruckschicht aus Kathodenmaterial aufgerakelt. Alternativ kann nach dem Trocknen der Paste mit dem Elektrolytmaterial das Kathodenmaterial wie in DE 41 20 706 C2 beschrieben aufgesprüht werden. Anschließend wird das Schichtsystem gesintert und so ein weiterer Kalzinierungs- und Sinterschritt eingespart.

Zur Vermeidung von Rißbildungen wird in einer vorteilhaften Ausführungsform des Verfahrens das während der Sinterung auftretende Schrumpfverhalten der verschiedenen Schichten durch Vorbehandlung des Elektrolytmaterials aneinander angepaßt. Hierfür wird das Elektrolytmaterial in geeigneter Form durch einen Mahl- und Kalzinierungsprozeß vorbehandelt.

Unter Sinterung ist eine Temperaturbehandlung zu verstehen, bei der anschließend ein fertiges Bauteil oder Pulver erhalten wird. Kalzinierung ist eine der Sinterung vorausgehende Temperaturbehandlung, bei der das Bauteil oder das Pulver für die Sinterung vorbereitet wird (z. B. für die Einstellung eines optimalen Schrumpfes oder zur Entfernung von flüchtigen Bestandteilen, die sich im Ausgangsmaterial befinden). Die Kalzinierungstemperatur ist immer niedriger als die (End)Sintertemperatur.

Zwar ist aus der Druckschrift DE 44 37 105 A1 bekannt, einen Elektrodengrünling zu kalzinieren, um so das mit einer Sinterung einhergehende Schrumpfverhalten von verschiedenen Schichten aneinander anzupassen. Bei dieser bekannten Anpassung wird jedoch eine selbsttragende und somit vergleichsweise dicke Elektrode kalzinieren. Eine dicke Elektrode zu kalzinieren, erfordert viel Energie im Vergleich zur Kalzinierung von Material für eine dünne Elektrolytschicht.

Insbesondere wird vor dem Aufrakeln der Paste auf den Grünling ein geeignet dünnes Sieb aufgebracht. Durch das Sieb wird eine Mindestschichtdicke der aufgerakelten Schicht sichergestellt. Das Sieb wird nach Aufrakeln der Paste entfernt. Es verbleibt eine Paste, die aufgrund ihres viskosen Verhaltens zusammenfließt.

Das Elektrolytmaterial liegt in der Paste vorzugsweise in Form von ca. 300–700 nm großen Pulverkörnern vor. Diese Dicke der Pulverkörner reicht aus, um die gewünschten dünnen Elektrolytschichten gasdicht herzustellen. Beim Vakuumschlickerguß beträgt die Größe der Pulverkörner in der Suspension regelmäßig ca. 300 nm. Größere Pulverkörner einsetzen zu können, erfordert zur Herstellung des Pulvers einen vergleichsweise geringen Mahlaufwand. So wird der Energiebedarf weiter minimiert.

Mit Hilfe des anspruchsgemäßen Verfahrens konnten Grünlinge beschichtet werden, die sich durch Vakuumschlickerguß nicht beschichten ließen. Es ließen sich Grünlinge oder kalzinierte Substrate beschichten, die bereits Gaskanäle für die Brenngasversorgung der Anode aufwiesen oder die durch Foliengießen hergestellt wurden. Das anspruchsgemäße Verfahren ist somit vergleichsweise universell zur Herstellung von Elektroden-Elektrolyt-Einheiten geeignet.

Im folgenden wird die Erfindung anhand eines Ausführungsbeispiels näher erläutert.

a) Zunächst wird der Werkstoff, der für die Herstellung einer Elektrolytschicht auf einer Anode benötigt wird, folgendermaßen vorbehandelt.

1. 100 g Pulver, bestehend aus 8 mol%-stabilisiertem Zirkoniumoxid, wird mit 100 g Ethanol und 600 g Zirkoniumoxid-Kugeln (Durchmesser 10 mm) in einer

500 ml voluminösen Polyethylen-Flasche für 120 Stunden gemahlen, bis 80% des Mahlgutes eine Korngröße kleiner als 0,4 µm aufweist. Dieser Schlicker wird in einem Trockenschrank bei 80°C getrocknet.

2. 90 g eines solchen Pulvers werden zur Homogenisierung und Agglomeratzerkleinerung nochmals mit 600 g Zirkoniumoxid-Kugeln (Durchmesser 10 mm) in einer 500 ml Polyethylen-Flasche für 2 Stunden gemahlen.

3. Dieses Pulver wird dann bei 1200°C für 4 h kalziniert und erneut, wie unter 1. beschrieben, gemahlen, bis 80% des Mahlgutes Korngrößen kleiner als 0,5 µm aufweisen. Nach Trocknen wird wieder wie unter 2. beschrieben homogenisiert.

4. Die Hälfte dieses Pulvers (45 g) wird nochmals bei 1280°C für 4 h kalziniert und erneut, wie unter 1. beschrieben, gemahlen, bis 80% des Mahlgutes Korngrößen kleiner als 0,7 µm aufweisen. Nach Trocknen wird wieder wie unter 2. beschrieben homogenisiert.

b) Die Paste, die auf den Grünling aufgerakelt wird, wird folgendermaßen hergestellt.

1. Alle 3 Pulversorten (100 g insgesamt) werden mit 100 g eines Lösungsmittelgemisches wie unter a) 2. beschrieben gemahlen. Das Lösungsmittelgemisch besteht aus α-Terpineol und Ethanol (Verhältnis ca. 1 : 2,5 Vol.-%).

2. Diese Masse wird in einem Trockenschrank bei 80°C getrocknet, bis eine dickflüssige Masse von 150 g übrig bleibt.

3. Mit dem Terpeneol als Lösungsmittel und Novolack (Phenol-Formaldehyd-Harz) als Binder wird ein Transportmittel für die Siebdruckpastenherstellung angefertigt (Verhältnis Lösungsmittel : Binder = 5 : 1 in Gew.-%).

4. 30 g Transportmittel und 150 g des aus b) 2. erhaltenen Gemenges werden auf einem Dreiwalzenstuhl zu einer Paste dispergiert (Dreiwalzenstuhl: drei horizontal angeordnete Walzen aus Aluminiumoxid (Durchmesser ca. 5 cm), die gegeneinander rotierend das Gemenge homogenisieren und dabei Agglomerate zerkleinern).

Diese Pastenherstellung ist für die Verwendung auf ungesinterten, durch das Coat-Mix-Verfahren hergestellte Substraten optimiert worden, deren Grünlinge ebenfalls den genannten Novolack-Binder enthalten. Für andere Substrate ist dieser Prozeß anzupassen und die Pulververarbeitung möglicherweise zu vereinfachen. Die im nachfolgenden beschriebenen Beschichtungsbeispiele können auch mit anderen Binder- und Lösungsmittelsystemen durchgeführt werden, sofern die Substrate keine organischen Komponenten mehr enthalten. Sind organische Komponenten in einem zu beschichtenden Grünling enthalten, muß die Pastenherstellung auf diese Bestandteile abgestimmt werden.

c) Die Elektrolytschicht wird folgendermaßen hergestellt.

1. Die Paste kann nun mit gängigen, kommerziell erhältlichen Sieben für die Siebdrucktechnik auf einem ungesinterten Elektrodengrünling aufgetragen werden. Für dieses Ausführungsbeispiel wurde ein Sieb mit einem Auftragsvolumen von 19 cm³ Paste/m² Sieb gewählt (Auftragsvolumen: die Menge Paste in den Siebzweischenräumen pro Einheitsfläche des Siebes). Grünlinge können problemlos ein- oder mehrfach mit einer solchen Paste beschichtet werden.

2. Für die Erzeugung einer gasdichten Elektrolytschicht (Membran) wird der beschichtete Grünling

(Substrat) behutsam bis 1320°C aufgeheizt und 8 Stunden bei dieser Temperatur gesintert. Die Sinterung ergibt eine einheitlich glasklare Elektrolytschicht mit einer Druckänderungsrate $\leq 3 \times 10^{-2} \text{ Pa m}^3 \text{ s}^{-1} \text{ m}^{-2}$ (gemessen bei Raumtemperatur und mit Helium als Testgas). (Druckänderungsrate: Druckänderung für ein evakuiertes Gasvolumen, das von einem anderen Gasvolumen mit bestimmten Ausgangsdruck durch die betreffende Elektrolytschicht getrennt ist. Ist die Elektrolytschicht nicht gasdicht, strömt Gas von der einen Gaskammer in die evakuierte Gaskammer und erhöht dort den Druck. Diese Druckänderung ist ein Maß für die Dichtigkeit des Elektrolyten und ein wichtiges Kriterium für die Güte der Schicht). Das Ergebnis dieser Gasdichtigkeitsprüfung ist ausreichend für elektrochemische Anwendungen.

3. Auch vorgesinterte Grünlinge können mit dieser Paste beschichtet werden und auf ihnen eine ebenso gute Elektrolytschicht erzeugt werden, indem eine Sinterung bei 1370–1420°C vorgenommen wird. Die Temperaturdifferenz zwischen der Vor- und Endsintertemperatur sollte 150°C betragen.

4. Grünlinge, die mit anderen Verfahren beschichtet wurden und die keine gasdichten Schichten nach der Sinterung ergaben, konnten erfolgreich nachbeschichtet und eine gasdichte Elektrolytschicht erzeugt werden.

5. Die Porosität und Porengröße des Substrates sowie das Vorsehen von Anodenfunktionsschichten (Anodenschichten, die eine definierte Funktion übernehmen) haben keinen Einfluß auf die Qualität der erzeugten Elektrolytschicht. Deshalb können auch poröse Grünlinge, die z. B. durch Foliengießen hergestellt wurden, erfolgreich beschichtet werden.

6. Coat-Mix-Grünlinge, die aufgrund von Dichteschwankungen oder zu großer Porengröße mittels Vakuumschlickerguß nicht beschichtet werden konnten, sind mit dieser Methode erfolgreich beschichtet worden. Dichteschwankungen können sich ergeben, wenn während des Preßvorgangs Matrizen mit Oberflächenstruktur verwendet werden, beispielsweise um Gasversorgungskanäle in den Grünling zu integrieren.

Mögliche Verkrümmungen der Einheit (Grünling, Paste usw.) können aufgrund von nicht optimiertem Sinterschrumpf oder unterschiedlichen thermischen Ausdehnungen eintreten. Diese Verkrümmungen können durch ein Sinterintervall unter Last (damit ist gemeint, daß man am Ende des Sintervorgangs (noch bei hohen Temperaturen) ein Gewicht auf den Sinterkörper auflegt, damit dieser sich bei eingetretener Krümmung unter der aufgebrachten Last wieder begradigt) oder durch einen Walzprozeß während der Abkühlungsperiode im Temperaturbereich oberhalb ca. 900°C erfolgen, solange das Material mechanisch verformbar ist.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer Elektroden-Elektrolyt-Einheit, indem auf einen ungesinterten Elektrodengrünling eine Paste aufgerakelt wird, die Elektrolytmateriale aufweist, und der Grünling mit der aufgerakelten Paste kalziniert und gesintert wird.

2. Verfahren zur Herstellung einer Elektroden-Elektrolyt-Einheit nach Anspruch 1, bei dem pulverförmiges Anodenmaterial mit Harz gemischt und zum Elektrodengrünling verpreßt wird.

3. Verfahren zur Herstellung einer Elektroden-Elektrolyt-Einheit nach Anspruch 1 oder 2, bei dem auf den

Grünling mit der aufgerakelten Paste Kathodenmaterial aufgetragen und anschließend die Kalzinierung und Sinterung durchgeführt wird.

4. Verfahren zur Herstellung einer Elektroden-Elektrolyt-Einheit nach Anspruch 1, 2 oder 3, bei dem das Elektrolytmaterial durch Kalzinierung vorbehandelt wird, um Rißbildungen während der Sinterung zu vermeiden.

5. Verfahren zur Herstellung einer Elektroden-Elektrolyt-Einheit nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem das Elektrolytmaterial in der Paste in Form von 300–700 nm großen Pulverkörnern vorliegt.

6. Verfahren zur Herstellung einer Elektroden-Elektrolyt-Einheit, bei dem Hochtemperaturbrennstoffzellen-Materialien verwendet werden.

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65